

METHOD OF REMOVING CARBON DIOXIDE AND/OR SULFUR DIOXIDE FROM GAS MIXTURES

Publication number: RU2072886

Publication date: 1997-02-10

Inventor: KARLO RESKALLI (IT); ANTONIO PACHIFIKO (IT); UGO MELIS (IT)

Applicant: SNAM PROGETTI (IT); ENIRICERCHE SPA (IT)

Classification:

- International: B01D19/00; B01D53/14; B01D53/40; B01D53/52; B01D53/62; B01D53/77; B01D19/00; B01D53/14; B01D53/40; B01D53/48; B01D53/62; B01D53/77; (IPC1-7): B01D53/14; B01D53/52; B01D53/62

- European: B01D53/14M

Application number: SU19925010761 19920123

Priority number(s): IT1991MI00170 19910124

Also published as:

JP4310213 (A)

GB2252307 (A)

DE4201921 (A1)

IT1244686 (B)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for RU2072886

Abstract of corresponding document: **GB2252307**

A process is described for the extensive removal of acid gases such H₂S and/or CO₂ from gaseous mixtures which contain them, comprising essentially absorption by a solvent and the generation of the spent solvent, in which the solvent consists of an aqueous mixture of dimethylethanolamine (DMEA) with a dimethylethanolamine concentration of between 30 and 70% by weight, and a promoter, produced by reacting formaldehyde with one or more polyalkylenepolyamines in a quantity not exceeding 30% by weight of the total.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19) RU (11) 2 072 886 (13) С1
(51) МПК⁶ В 01 D 53/14, 53/52, 53/62

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

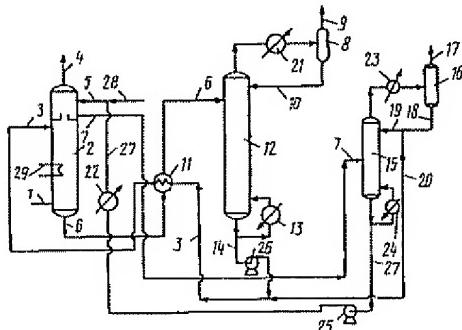
(21), (22) Заявка: 5010761/26, 23.01.1992
(30) Приоритет: 24.01.1991 IT MI 91A 000170
(46) Дата публикации: 10.02.1997
(56) Ссылки: Патент ФРГ N 2551717, кл. В 01 D 53/14, 1986.

(71) Заявитель:
Снампрогетти С.п.А. (IT),
Эниричерьке С.п.А. (IT)
(72) Изобретатель: Карло Рескалли[IT],
Антонио Пачифико[IT], Уго Мелис[IT]
(73) Патентообладатель:
Снампрогетти С.п.А. (IT),
Эниричерьке С.п.А. (IT)

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА ИЛИ СЕРОВОДОРОДА ИЗ ГАЗООБРАЗНЫХ СМЕСЕЙ

(57) Реферат:

Использование: в способах удаления двуокиси углерода и/или сероводорода из газовых смесей Сущность: газообразные смеси, содержащие двуокись углерода и/или сероводорода, подвергают абсорбции водным раствором диметилэтаноламина с концентрацией 35 - 55 мас % в смеси с протором - продуктом реакции формальдегида с одним или более полиалкиленполиаминами. Отработанный раствор подвергают десорбции 1 з п флы, 1 ил



RU 2 072 886 C1

R U
2 0 7 2 8 8 6
C 1



(19) RU (11) 2 072 886 (13) C1
(51) Int. Cl. 6 B 01 D 53/14, 53/52, 53/62

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 5010761/26, 23.01.1992

(30) Priority: 24.01.1991 IT MI 91A 000170

(46) Date of publication: 10.02.1997

(71) Applicant:
Snamprogetti S.p.A. (IT),
Ehniricherke S.p.A. (IT)

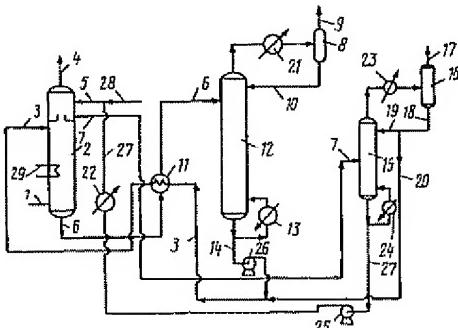
(72) Inventor: Karlo Reskalli[IT],
Antonio Pachifiko[IT], Ugo Melis[IT]

(73) Proprietor:
Snamprogetti S.p.A. (IT),
Ehniricherke S.p.A. (IT)

(54) METHOD OF REMOVING CARBON DIOXIDE AND/OR SULFUR DIOXIDE FROM GAS MIXTURES

(57) Abstract:

FIELD: gas purification SUBSTANCE:
CO₂ and/or SO₂- containing gases are
subjected to absorption with 35-55 wt %
dimethylethanamine aqueous solutions mixed
with a promoter - reaction product of
formaldehyde with one or more
polyalkylenepolyamines Exhausted solution
is further desorbed EFFECT: enhanced
efficiency 2 cl. 1 tbl



R U 2 0 7 2 8 8 6 C 1

R U 2 0 7 2 8 8 6 C 1

R U 2 0 7 2 8 8 6 C 1

Изобретение относится к способу удаления кислородных газов, таких как H_2S и/или CO_2 из газообразных смесей путем абсорбции.

Удаление кислотных газов, таких как H_2S и/или CO_2 , является известной проблемой в промышленности, которая еще не нашла обоснованного решения как с технической стороны, так и с точки зрения стоимости. Его возможны применения многочисленны, и главным, но не единственным примером является обработка синтетического газа, используемого при получении NH_3 . Содержание CO_2 в смеси H_2/N_2 в этом случае может быть порядка 20% и его необходимо снизить до 100–500 ppm. Этот газ обычно не содержит H_2N , но в любом случае спецификация для содержания H_2N очень жесткая и составляет ≤ 1 ppm.

В литературе известно использование способов химической абсорбции. Эти способы могут быть классифицированы согласно типу используемого растворителя и в основном могут быть разделены на два основных типа:

а) первый тип включает способы, в которых используются водные растворы первичных и вторичных аминов, таких как МЭА, ДЭА и дигликоламин;

б) второй тип включает способы, в которых используются водные растворы щелочных карбонатов, активированные небольшими концентрациями особых соединений (промоторов), таких как первичные и/или вторичные амины, бораты, аминокислоты и т.п. Они благоприятствуют кинетике реакции гидратации CO_2 и, таким образом, ее абсорбции растворителем.

Оба типа способа характеризуются по существу двумя значениями, главным образом капиталовложением и текущими расходами на единицу удаленного кислотного газа. Капиталовложение в основном пропорционально размеру колонны (включая подогреватель и конденсатор) и отсюда требуемому количеству растворителя. Текущие расходы в основном пропорциональны количеству тепла, необходимому для регенерации растворителя. Они также выше, чем больше растворителя расходуется, т.к. больше потребляется энергия для его перекачки. Растворители типа а) характеризуются большими рабочими расходами, чем растворители типа б), т.к. на стадии абсорбции они приводят к образованию карбамата. Обратная реакция, проводимая в регенерационной колонне, несомненно более эндотермична и отсюда стоимость выше, чем в случае образования бикарбоната для альтернативных растворителей типа б).

Оба типа способа характеризуются высокими капиталовложениями из-за растворителей, которые обычно используются при относительно низкой концентрации для предотвращения серьезной коррозии.

В настоящее время было обнаружено, что препятствия для способов, известных в литературе, могут быть преодолены, если в качестве растворителя использовать водный раствор диметилэтаноламина при достаточно высоких концентрациях, к которому добавлен подходящий промотор.

Способ согласно изобретению для удаления кислотных газов, таких как H_2S

и/или CO_2 , из газообразных смесей, которые их содержат, и включающий в основном абсорбцию кислотных газов растворителем и регенерацию использованного растворителя десорбированием, характеризуется тем, что используется растворитель, содержащий водную смесь диметилэтаноламина (ДМЭА), концентрация которого составляет от 30 до 70% по весу, предпочтительно от 35 до 55% и промотор, полученный по реакции формальдегида с одним или более поликарбонатами в количестве, не превышающем 30% по весу, предпочтительно от 3 од. 10% от общего веса (т.е. от суммы воды, амина и промотора).

Реакция получения промотора проводится предпочтительно при мольном отношении формальдегида/поликарбонатамин, равном от 1/10 до 1/1.

Реакция может проводиться, например, путем реагирования поликарбонатамина или поликарбонатаминов в течение 1 ч с формальдегидом, который используется в виде приблизительно 35 вес.-%ного водного раствора при вышеуказанном молярном отношении, при температуре, которая вначале устанавливается около 100 °C и затем постепенно увеличивается до температуры кипения используемых поликарбонатамина или поликарбонатаминов.

Выбранные поликарбонатамины представляют собой предпочтительно диэтилентриамин и/или триэтилентетраамин и/или тетраэтилпентаамин. Могут также использоваться аналогичные пропиленполиамины.

Продукт реакции формальдегида и поликарбонатамина может термически легко регенерироваться, и тем самым преодолеваются определенные трудности, встречающиеся при прямом использовании в качестве промотора поликарбонатамина как такового, например, тетраэтилпентаамина или тетрапропиленпентаамина (VS 4112050/VS 4217237). Эта выгода не исчезает ни при уменьшении абсорбционной способности раствора, ни при уменьшении его действительной абсорбционной кинетики.

Схема выполнения способа согласно изобретению описывается ниже посредством примера, не ограничивающего его, со ссылками на чертеж.

Газ, который подвергается обработке, подается по линии 1 в абсорбер 2, к которому подается абсорбционный раствор, через несколько тарелок, расположенных ниже его вершин, по линии 3. Обработанный газ, имеющий очень низкое содержание H_2S (≤ 1 ppm) и CO_2 (≤ 100 ppm), удаляется через верхнюю часть через линию 4.

Используемый раствор 6 выгружается через нижнюю часть и подается в регенерационную колонну 12 после снижения давления и предварительного нагрева в 11.

Для того, чтобы удалить любые небольшие количества амина, присутствующего в газе, подводят водяной пар к верхней части колонны через линию 5. Это может быть свежая вода или содержащая водорастворимые высококипящие кислотные соединения (органические или неорганические), имеющие такую кислотность, чтобы реагировать с основным

C 1
6 8 8 2 2 0 7 2 R U

C 1
C 2
C 3
C 4
C 5
C 6
C 7
C 8

R U 2 0 7 2 8 8 6 C 1

соединением, таким, как диметилэтаноламин, без образования особенно стабильного соединения обедненной воды, растворимость которого затрудняет и удорожает регенерацию. Малоновая, янтарная, щавелевая, глутаровая, тетраборная и гликолевая кислоты являются примерами таких соединений, но не ограничиваются ими.

Чистая вода (составляется баланс между газообразным паром, выходящим и входящим в цикл, т.е. [4 + 9] [1]) подается из линии 28. Если требуется, то подкисленная вода подается из линии 27.

Если используется только чистая вода, то не требуется вытяжная тарелка в верхней секции абсорбера, и регенерационный цикл для бокового пара 7, выгруженного с этой тарелки. Колоночное устройство является обычным устройством для абсорбера, включающим вододесорбционную секцию в верхней части колонны.

Если используется вода, подкисленная соответствующими добавками, то эти добавки и ДМЭА должны возвращаться с помощью регенерационной системы при низком давлении и нагревании (подогреватель 24), указанной схематически 15. Амин возвращается из ее верхней части (конденсатор 23, фазовый сепаратор 16) и рециркулируется в абсорбер через линии 20 и 3. Воднокислотный раствор 27 возвращается из ее нижней части и подается для повторного использования в верхнюю часть колонны 2.

Пар, выходящий из регенератора 12, охлаждают в 21 и разделяют в 8 на газообразный поток 9 (кислотные газы удалены) и жидкий поток 10 (флегма жидкой фазы).

Растворитель 14, выгруженный из подогревателя 13, рециркулируется насосом 26 в верхнюю часть абсорбера 2. Абсорбер может быть снабжен дополнительным промежуточным теплообменником 29, если необходим строгий температурный контроль.

Ниже приведены примеры, включая сравнительные, для лучшей иллюстрации изобретения, но оно не ограничивается ими.

Пример 1 (сравнительный). Операция проводится в колонне, содержащей 44 двухкапельковые тарелки диаметром 5,1 см и используется смесь, состоящая из 50/50 по весу ДМЭА/вода. Подаваемый газ ($2N\ m^3/\text{ч}$) содержит 21,8% CO_2 и подается при общем давлении 70 кг/см². Поддерживается температура нижней части 70°C, а верхней 0°C, в обработанном газе остаточное содержание CO_2 составляет 0,5 об. при потоке растворителя 4 кг/ч.

Пример 2. Операции проводят в той же самой колонне с подаваемым газом, содержащим 22% CO_2 и в основном при тех же температурах и давлении, но подаваемый растворитель содержит 46 вес. ДМЭА, 6 вес. продукта реакции формальдегида и тетраэтилпентамина при молярном соотношении 1:2 и 48 вес. воды, при скорости подачи 4,1 кг/ч. в обработанном газе содержание CO_2 составляет ~100 ppm.

Использование указанного промотора позволяет значительно улучшить спецификацию (приблизительно в 50 раз), которая является удовлетворительной, в то время, как используются в основном равные количества растворителя в обоих случаях.

Пример 3 (сравнительный). Способ осуществляется в той же самой колонне, с той же самой загрузкой и в тех же самых условиях, как в примере 1, с той лишь разницей, что растворитель представляет собой раствор ДМЭА при 37 вес. в воде.

В обработанном газе содержание остаточного CO_2 составляет 0,6 об. при потоке растворителя 5,7 кг/ч.

Пример 4. Способ осуществляется в той же самой колонне, с той же самой загрузкой и в тех же условиях, что в примере 3, с той лишь разницей, что поток растворителя состоит из 35 вес. ДМЭА, 3 вес. продукта реакции между формальдегидом и триэтилентетрамином при молярном соотношении 1:3, в воде.

При работе с тем же потоком растворителя, что и в примере 3, обработанный газ имел содержание остаточного CO_2 не менее, чем 100 ppm по объему.

Пример 5 (сравнительный). Способ осуществляется в той же самой колонне, с той же загрузкой и в тех же условиях, что и в примере 1, с той лишь разницей, что поток растворителя представляет собой раствор ДМЭА при 58 вес. в воде.

В обработанном газе содержание остаточного CO_2 составляет 0,6 об. для потока растворителя 3,2 кг/ч.

Пример 6. Способ осуществляют в той же самой колонне, с той же загрузкой и в тех же условиях, что и в примере 5, с той лишь разницей, что поток растворителя состоит из 55 вес. ДМЭА, 3 вес. продукта реакции между формальдегидом и диэтилентриамином при молярном соотношении 1:1, в воде.

При работе с тем же потоком растворителя, что и в примере 5, обработанный газ имел содержание остаточного CO_2 менее, чем 100 ppm по объему.

Пример 7 (сравнительный). Способ осуществляют в той же колонне и при тех же условиях, что и в примере 1, с той лишь разницей, что подавляемый газ ($2N\ m^3/\text{ч}$) содержит 21,8% CO_2 и 3% H_2S и имеет общее давление 70 кг/см², а поток растворителя представляет собой раствор ДМЭА при 50 вес. в воде.

В обработанном газе содержание остаточного CO_2 составляет 0,5 об. содержание остаточного H_2S составляет 20 ppm, для потока растворителя 4,55 кг/ч.

Пример 8. Способ осуществляют в той же колонне, с той же загрузкой и в тех же условиях, что и в примере 7, с той лишь разницей, что поток растворителя состоит из 43 вес. ДМЭА, 10 вес. продукта реакции между формальдегидом и тетраэтилпентамином при молярном соотношении 1:2, в воде.

При работе с тем же самым потоком растворителя, что и в примере 7, в обработанном газе содержание остаточного CO_2 составляет менее, чем 100 ppm по объему, а содержание остаточного H_2S составляет менее, чем 1 ppm по объему.

Формула изобретения:

1 Способ удаления двуокиси углерода и/или сероводорода из газообразных смесей, включающий абсорбцию двуокиси углерода

RU 2 0 7 2 8 8 6 C 1

и/или сероводорода из газообразных смесей водным раствором диметилэтаноламина и регенерацию отработанного раствора диметилэтаноламина десорбцией, отличающийся тем, что водный раствор диметилэтаноламина используют с концентрацией 35-55 мас в смеси с промотором продуктом реакции формальдегида с одним или более полиалкиленполиаминами, выбранными из

диэтилентриамина, и/или триэтилентетрамина, и/или тетраэтиленпентамина, в количестве 3-10 мас от суммы воды, диметилэтаноламина и промотора

2 Способ по п. 1, отличающийся тем, что реакцию получения промотора ведут при мольном отношении формальдегида полиалкиленполиамин 1/10-1/1

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

R U 2 0 7 2 8 8 6 C 1